

**JAPAN PATENT OFFICE**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

**Date of Application:** August 12, 2003

**Application Number:** Patent Application No. 2003-292039  
[JP2003-292039]

**Applicant(s):** ULVAC, INC.

September 3, 2003  
Sealed by Commissioner,  
Japan Patent Office  
Yasuo Imai

Patent Application Certificate No. 2003-3071825

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  8月12日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-292039  
Application Number:

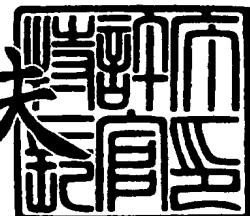
[ST. 10/C] :      [JP2003-292039]

出願人      株式会社アルバック  
Applicant(s):

2003年 9月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康未



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P030020  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 73/10  
C08J 5/18  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5-9-7 株式会社アルバック 筑波超  
材料研究所内  
【氏名】 入倉 鋼  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5-9-7 株式会社アルバック 筑波超  
材料研究所内  
【氏名】 高橋 善和  
【特許出願人】  
【識別番号】 000231464  
【氏名又は名称】 株式会社アルバック  
【代理人】  
【識別番号】 100119585  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 東田 潔  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100120802  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 山下 雅昭  
【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2002-261424  
【出願日】 平成14年 9月 6日  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 223274  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーとこれらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーとの蒸着重合反応生成物からなる抗菌性高分子。

## 【請求項2】

前記ジアミノ安息香酸モノマーが、2,3-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸及び3,5-ジアミノ安息香酸から選ばれたモノマーであることを特徴とする請求項1記載の抗菌性高分子。

## 【請求項3】

前記ハロゲン元素が、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれた元素であることを特徴とする請求項1記載の抗菌性高分子。

## 【請求項4】

前記ハロゲン元素含有ジアミンモノマーが、4,4'-メチレンビス(2-クロロベンゼンアミン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、5-クロロ-m-フェニレンジアミンから選ばれたモノマーであることを特徴とする請求項1記載の抗菌性高分子。

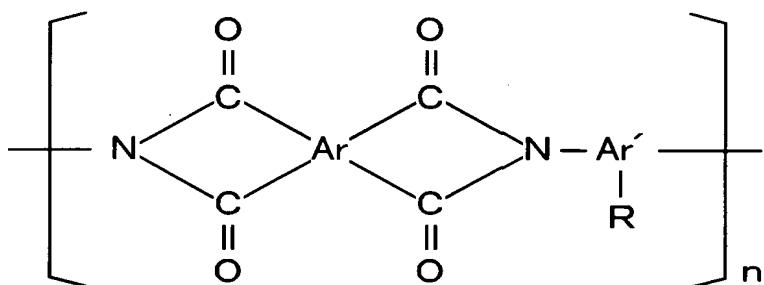
## 【請求項5】

前記ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーが、テトラカルボン酸二無水物、ジイソシアナート、酸塩化物、及びアルデヒドから選ばれたモノマーであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の抗菌性高分子。

## 【請求項6】

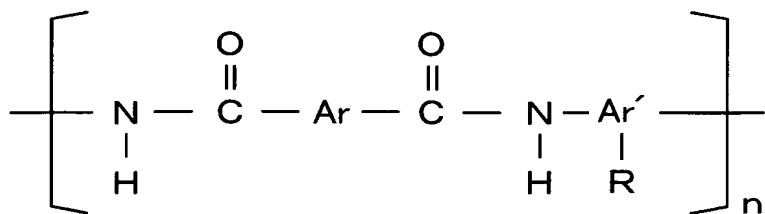
前記抗菌性高分子が、ポリイミド、ポリアミド、ポリ尿素、又はポリアゾメチンであり、該ポリイミドが、下記一般式、

## 【化1】



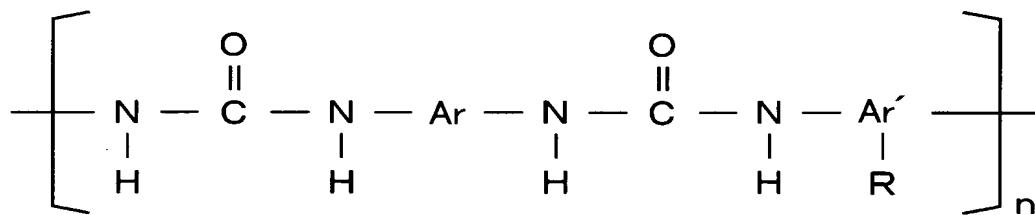
(式中、Ar及びAr'は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、該ポリアミドが、下記一般式、

## 【化2】



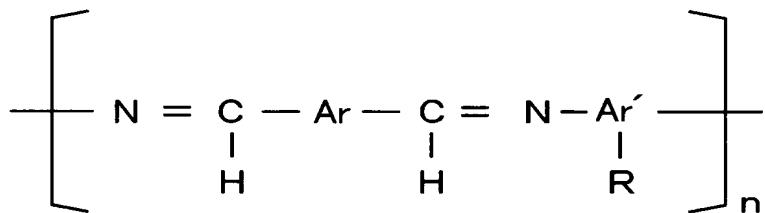
(式中、Ar及びAr'は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、該ポリ尿素が、下記一般式、

## 【化3】



(式中、Ar及びAr'は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、また、該ポリアゾメチレンが、下記一般式、

## 【化4】



(式中、Ar及びAr'は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の抗菌性高分子。

## 【請求項7】

ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーを蒸発させて得たガスと、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーを蒸発させて得たガスとを、真空中で蒸着重合させて抗菌性高分子を製造することを特徴とする抗菌性高分子の製造方法。

## 【請求項8】

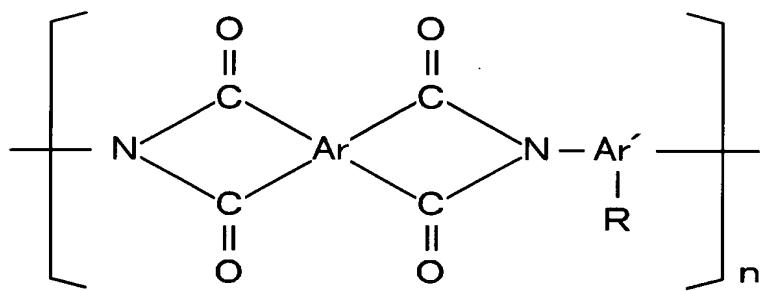
前記ジアミノ安息香酸モノマーが、2,3-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸及び3,5-ジアミノ安息香酸から選ばれたモノマーであり、前記ハロゲン元素含有ジアミンモノマーが、4,4'-メチ

レンビス(2-クロロベンゼンアミン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、5-クロロ-m-フェニレンジアミンから選ばれたモノマーであり、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーが、テトラカルボン酸二無水物、ジイソシアナート、酸塩化物、及びアルデヒドから選ばれたモノマーであり、そして前記抗菌性高分子が、ポリイミド、ポリアミド、ポリ尿素、又はポリアゾメチルであることを特徴とする請求項7記載の抗菌性高分子の製造方法。

## 【請求項9】

前記ポリイミドが、下記一般式、

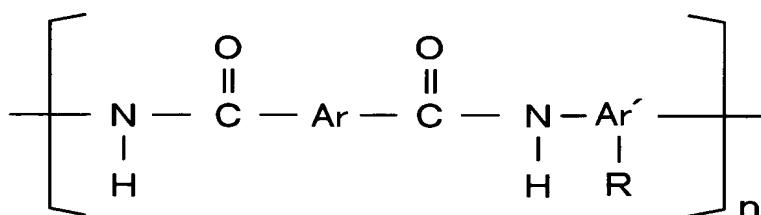
## 【化5】



(式中、Ar及びAr'は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、

前記ポリアミドが、下記一般式、

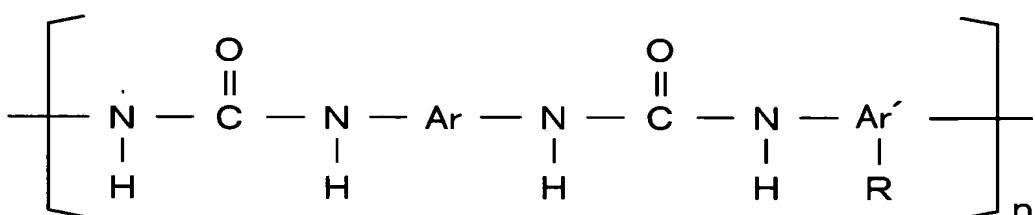
## 【化6】



(式中、Ar及びAr'は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、

前記ポリ尿素が、下記一般式、

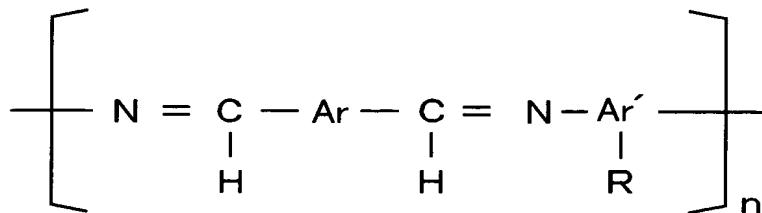
## 【化7】



(式中、Ar及びAr'は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素

、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。) によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、また、前記ポリアゾメチンが、下記一般式、

**【化8】**



(式中、A r 及びA r' は、芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、又はCOOH、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。) によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であることを特徴とする請求項7又は8に記載の抗菌性高分子の製造方法。

**【請求項10】**

請求項1～6のいずれかに記載の抗菌性高分子からなる抗菌性高分子被膜。

**【請求項11】**

ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミノモノマーを蒸発させて得たガスと、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミノモノマーと反応し得るモノマー成分を蒸発させて得たガスとを、真空中、基体上で蒸着重合させて抗菌性高分子被膜を作製することを特徴とする抗菌性高分子被膜の作製方法。

**【請求項12】**

前記ジアミノ安息香酸モノマーが、2,3-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸及び3,5-ジアミノ安息香酸から選ばれたモノマーであり、前記ハロゲン元素含有ジアミノモノマーが、4,4'-メチレンビス(2-クロロベンゼンアミン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、5-クロロ-m-フェニレンジアミンから選ばれたモノマーであり、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミノモノマーと反応し得るモノマーが、テトラカルボン酸二無水物、ジイソシアナート、酸塩化物、及びアルデヒドから選ばれたモノマーであり、そして前記抗菌性高分子が、ポリイミド、ポリアミド、ポリ尿素、又はポリアゾメチンであることを特徴とする請求項11記載の抗菌性高分子被膜の作製方法。

**【請求項13】**

請求項1～6のいずれかに記載の抗菌性高分子を含む抗菌性高分子被膜を表面に有する物品。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】** 抗菌性高分子及びその製造方法、抗菌性高分子被膜及びその作製方法、並びにこの被膜を表面に有する物品

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、抗菌性高分子及びその製造方法、抗菌性高分子被膜及びその作製方法、並びにこの抗菌性高分子被膜を表面に有する物品に関する。

**【背景技術】****【0002】**

抗菌性プラスチックの作製方法として、一般に、プラスチックの加熱溶融による抗菌剤の練込み加工がある。この練込み加工においては、使用されるプラスチックの種類や加工方法によっても若干の違いはあるが、通常250～300℃以上の耐熱性を有する抗菌剤を使用することが要求される。これは、加工温度における抗菌剤成分の揮発、分解、含有水分の放出等により、抗菌剤の重量変化や変色や抗菌効果の低下等が生じないようにするためにである。使用されるプラスチックには、ポリエチレン、ポリスチレン、塩化ビニル、ポリプロピレン等がある。例えば、抗菌剤を5～30%程度の高濃度で含有したプラスチックペレットであるマスターbatchを使用し、これを目的とするプラスチックに添加、混合し、成形して製品を得る。最終製品への抗菌剤添加量は0.3～2%程度で主に実施されている。上記練込み加工の従来技術の一つとして、例えば、ポリカーボネート樹脂に溶解性ガラスからなる抗菌剤を添加して練込むことにより得られた抗菌性樹脂製品が知られている（例えば、特許文献1参照）。

**【0003】**

また、真空中で(a)4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の特定のジアミン成分と(b)ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板上で蒸着重合することによりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線及び/又は電子線を照射することにより、レジスト用又は電気絶縁用ポリ尿素を製造する方法も知られている（例えば、特許文献2参照）。

**【0004】**

さらに、ポリイミド系樹脂組成物の一成分として、ジアミノ安息香酸と無水ピロメリト酸との溶液重合により形成されたポリイミド系樹脂も知られている（例えば、特許文献3参照）。

**【0005】**

さらにまた、3,3',4,4'-ビスフェニルテトラカルボン酸無水物等の特定の酸無水物と2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の特定のジアミンとの蒸着重合により形成されたポリイミド蒸着重合膜も知られている（例えば、特許文献4参照）。

【特許文献1】特許第3271888号公報（請求項1）

【特許文献2】特開平7-258370号公報（請求項1、第1-2頁）

【特許文献3】特開2001-106911号公報（請求項5、第10-11頁）

【特許文献4】特開平11-236447号公報（請求項1-2）

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

上記特許文献1～4には、ジアミノ安息香酸とこれと反応し得るモノマーとを蒸着重合せしめることにより、抗菌性高分子を形成することができるという記載も示唆もない。

また、金属やセラミックスからなる部品や製品等の物品への抗菌性付与には、粘着剤等により抗菌性プラスチックフィルムを表面に適用して使用する例が多い。このため、複雑形状の部品や製品等の物品の全面に均一に抗菌剤を適用することは困難であるという問題があり、複雑な表面形状を有する物品の表面にも適用可能な抗菌性高分子の開発が望まれている。

## 【0007】

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決し、従来技術にはない抗菌性蒸着重合反応生成物を開発することにあり、特に、抗菌性高分子及びその製造方法、抗菌性高分子被膜及びその作製方法、並びに抗菌性高分子被膜を表面に有する物品を提供することにある。例えば、金属やセラミックスで構成される部材や製品等の物品の複雑な表面に抗菌性高分子被膜を形成する技術を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、蒸着重合によって形成される高分子膜の中でも、ジアミノ安息香酸モノマーを用いて製造した高分子膜が抗菌性を有することを見い出し、本発明を完成するに至った。

## 【0009】

かかる知見に基づいてなされた本発明の抗菌性高分子に係る発明は、ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーとこれらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーとの蒸着重合反応生成物からなる。

## 【0010】

ジアミノ安息香酸モノマーは、2,3-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸及び3,5-ジアミノ安息香酸から選ばれたモノマーであることを特徴とする。

ハロゲン元素は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれた元素であることを特徴とする。

## 【0011】

ハロゲン元素含有ジアミンモノマーは、4,4'-メチレンビス(2-クロロベンゼンアミン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、5-クロロ-m-フェニレンジアミンから選ばれたモノマーであることを特徴とする。

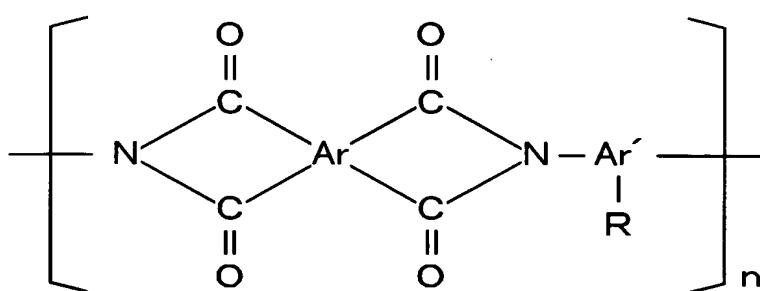
## 【0012】

ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーは、テトラカルボン酸二無水物、ジイソシアナート、酸塩化物、及びアルデヒドから選ばれたモノマーであることを特徴とする。

上記抗菌性高分子は、ポリイミド、ポリアミド、ポリ尿素、又はポリアゾメチンであり、このポリイミドは、下記一般式、

## 【0013】

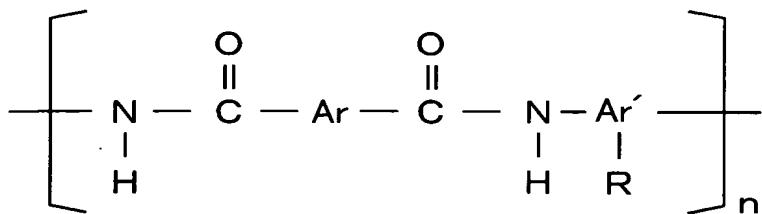
## 【化9】



(式中、 $A_r$  及び  $A_{r'}$  は、フェニル基、トリル基又はフェネチル基等から選ばれた芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。) によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、ポリアミドは、下記一般式、

## 【0014】

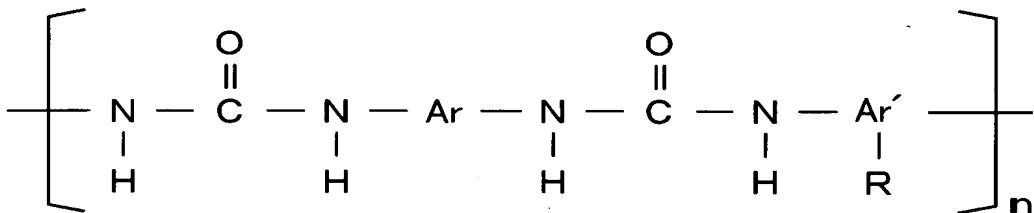
## 【化10】



(式中、Ar及びAr'は、フェニル基、トリル基又はフェネチル基等から選ばれた芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、ポリ尿素は、下記一般式、

【0015】

## 【化11】

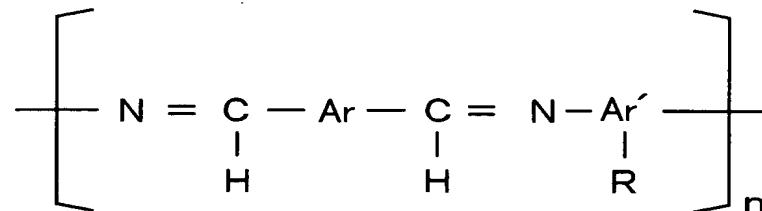


(式中、Ar及びAr'は、フェニル基、トリル基又はフェネチル基等から選ばれ芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体であり、また、ポ

リアゾメチンは、下記一般式、

【0016】

## 【化12】



(式中、Ar及びAr'は、フェニル基、トリル基又はフェネチル基等から選ばれた芳香族基又は脂肪族基であり、Rは、COOH、又はフッ素、塩素、臭素、及びヨウ素から選ばれたハロゲン元素である。)によって表される1種以上の構造単位からなる共重合体である。

【0017】

本発明の抗菌性高分子の製造方法は、ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーを蒸発させて得たガスと、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーを蒸発させて得たガスとを、真空中で蒸着重合させて抗菌性高分子を製造することを特徴とする。

**【0018】**

この製造方法で用いるジアミノ安息香酸モノマーや、ハロゲン元素含有ジアミンモノマー、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマー、及び得られる抗菌性高分子であるポリイミド、ポリアミド、ポリ尿素、また、ポリアゾメチレンは、上記の通りである。

本発明の抗菌性高分子被膜は、上記抗菌性高分子からなる。

**【0019】**

この抗菌性高分子被膜の作製方法は、ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーを蒸発させて得たガスと、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマー成分を蒸発させて得たガスとを、真空中、基体上で蒸着重合させて抗菌性高分子被膜を作製することを特徴とする。ここで用いるジアミノ安息香酸モノマーや、ハロゲン元素含有ジアミンモノマーや、これらジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマー、及び得られる抗菌性高分子等は、上記の通りである。

**【0020】**

基体上に蒸着膜を形成した後に、蒸着重合反応が不十分である時、必要により、所定の温度で加熱処理を行うことが好ましい。この加熱処理を行うことによって不十分な重合反応が完了するため、得られた膜の耐熱性が向上する。

さらに、本発明の物品は、上記抗菌性高分子を含む抗菌性高分子被膜を表面に有する部材や製品である。

**【発明の効果】****【0021】**

本発明によれば、ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーとこれらジアミノ安息香酸モノマー又ハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーとを蒸着重合反応させることにより、抗菌性高分子を得ることができた。この抗菌性高分子からなる被膜の作製方法は、蒸着重合反応によるものであるため、例えば熱交換器等の複雑形状の表面に対しても所望の膜厚の被膜を形成することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0022】**

以下、本発明に係る抗菌性高分子及びその製造方法、抗菌性高分子の被膜及びその作製方法、並びにこの被膜を表面に有する物品についての実施の最良の形態を説明する。

本発明によれば、ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーとこれらモノマーと反応し得るモノマーとを蒸着重合反応せしめて抗菌性高分子を得ている。

ジアミノ安息香酸モノマーは上記の通りであり、ハロゲン元素含有ジアミンモノマーは上記したもの以外に次の化合物を列挙することができる。

**【0023】**

追加のハロゲン元素含有ジアミンモノマーとしては、例えば、N,N'-ビスクロロアセチルエチレンジアミン、N-アセチル-N'-クロロアセチルエチレンジアミン、N,N'-ビス-(3-クロロプロピオニル)エチレンジアミン、N-プロピオニル-N'-( $\alpha$ -ブロモイソバレリル)エチレンジアミン、N,N'-ビスクロロアセチルトリメチレンジアミン、N,N'-ビスクロロアセチルテトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(2-ブロモプロピオニル)テトラメチレンジアミン、N-(2-ブロモエチル)ペンタメチレンジアミン、N-(3-ブロモプロピル)ペンタメチレンジアミン、N,N'-ビスクロロアセチルペンタメチレンジアミン、N,N'-ビス-(3-クロロプロピオニル)ヘキサメチレンジアミン、及びN,N'-ビス-(11-ブロモウンデカノイル)ヘキサメチレンジアミン等のようなハロゲン元素含有脂肪族系ジアミン、並びにN-(o-クロロフェニル)-o-フェニレンジアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、3,5-ジクロロ-o-フェニレンジアミン、3,6-ジクロロ-o-フェニレンジアミン、4-ブロモ-o-フェニレンジアミン、3,5-ジブロモ-o-フェニレンジアミン、3,6-ジブロモ-o-フェニレンジアミン。

アミン、4,5-ジブロモ-0-フェニレンジアミン、3,4,5-トリブロモ-0-フェニレンジアミン、4-クロロ-m-フェニレンジアミン、2,5-ジクロロ-m-フェニレンジアミン、4,6-ジクロロ-m-フェニレンジアミン、4-ブロモ-m-フェニレンジアミン、5-ブロモ-m-フェニレンジアミン、4,6-ジブロモ-m-フェニレンジアミン、2,4,6-トリブロモ-m-フェニレンジアミン、2,4,5,6-テトラブロモ-m-フェニレンジアミン、4,6-ジヨード-m-フェニレンジアミン、N-4-クロロフェニル-p-フェニレンジアミン、N-4-ブロモフェニル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、2,6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラクロロ-p-フェニレンジアミン、2,5-ジブロモ-p-フェニレンジアミン、2,6-ジブロモ-p-フェニレンジアミン、2,6-ジヨード-p-フェニレンジアミン、2-クロロ-3,5-ジアミノトルエン、2,4-ジクロロ-3,5-ジアミノトルエン、2,6ジクロロ-3,5-ジアミノトルエン、5-クロロ-2,4-ジアミノジフェニル、5-ブロモ-2,4'-ジアミノジフェニル、2,2'-ジクロロベンジジン、3,3'-ジクロロベンジジン、2,2'-ジブロモベンジジン、3,5,3',5'-テトラブロモベンジジン、2,2'-ジクロロ-3,3'-ジメチルベンジジン、5,5'-ジクロロ-3,3'-ジメチルベンジジン、2",5"-ジクロロ-4,4'-ジアミノトリフエニルメタン、3-クロロ-2,5-ジアミノヒドロキノン、3,6-ジクロロ-2,5-ジアミノヒドロキノン、2-クロロ-4,6-ジアミノレゾルシン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、及び2,2'-ビス-(p-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等のようなハロゲン元素含有芳香族系ジアミンを挙げることができる。

#### 【0024】

上記ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーと反応し得るモノマーには、テトラカルボン酸二無水物として、ピロメリト酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物等を使用することができ、ジイソシアートとして、4,4'-メチレンビス(イソシアヌ酸フェニル)、ヘキサメチレンジイソシアート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアート等を使用することができ、酸塩化物として、二塩化テレフタロイル、二塩化イソフタロイル等を使用することができ、また、アルデヒドとして、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド等を使用することができる。これらのモノマーのうち、ピロメリト酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、4,4'-メチレンビス(イソシアヌ酸フェニル)、二塩化テレフタロイル、テレフタルアルデヒドが好ましい。

#### 【0025】

蒸着重合反応により上記抗菌性高分子の被膜を被処理物品の表面に形成する際には、例えば、図1に模式的に示す蒸着重合装置を用いることができる。この蒸着重合装置1には、それぞれのガス導入バルブを介して各モノマーガスを導入するための一対の第1ガス導入口2及び第2ガス導入口3が側壁の所定の位置に設けられ、また、油拡散ポンプに連なる排気バルブ(図示せず)を介して排気作動を行うための真空排気口4が対向する側壁の所定の位置に設けられている。

ガス導入バルブは加熱手段により所定の温度を維持できるように構成する。

#### 【0026】

この蒸着重合装置1の内部には、蒸着重合装置1の天井部1aから必要な張力に充分耐え得る索条6により懸吊される等して、被処理物品5が配置される。この場合、被処理物品5を載置するための適当なホルダー等を装置1の内部に配置してもよい。被処理物品5は、抗菌処理すべきいずれの面も遮蔽されることなく装置1内で露出されるようにして配置することが必要である。

#### 【0027】

また、蒸着重合装置1は、内部の温度を制御できる温度制御手段を備えており、蒸着重合反応に必要な熱を供給できるように構成されている。そして、被処理物品5の表面は、上記した温度制御手段により加熱された装置1の内壁からの輻射熱で全体が均等に加熱さ

れる。この場合、被処理物品自体又はその表面を直接加熱する手段を設けてもよい。

### 【0028】

上記のように構成された蒸着重合装置1を用い、その内部に被処理物品5を配置した状態で、最初に真空排気口4に連なる排気バルブにより真空排気を作動させ、装置1の内部圧力を蒸着重合反応に好適な圧力、例えば $10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Paまで減圧する。この圧力状態を保ちながら、温度制御手段により装置内部を蒸着重合反応に好適な反応温度、例えば200°Cに加熱し、この状態を保持する。そして、あらかじめ所定の温度に加熱した容器内の気体状態のジアミノ安息香酸（例えば、3,5-ジアミノ安息香酸(DBA)等）を第1ガス導入口2から、また、あらかじめ所定の温度に加熱した容器内の気体状態のジアミノ安息香酸と反応し得るモノマー（例えば、ピロメリト酸二無水物(PMDA)等）を第2ガス導入口3から装置内へ同時に導入する。この状態で、被処理物品5の表面で蒸着重合反応を所定の時間（例えば、1時間）に亘って進行させ、被処理物品5の表面全体に所定の膜厚の抗菌性高分子被膜を均等に形成する。

### 【0029】

上記蒸着重合プロセスにおける装置内圧力と温度とは、減圧操作と加熱操作とを同時に行うことにより設定してもよい。

上記蒸着重合装置では、気体状態の各モノマーを装置外部から各ガス導入バルブを介して導入するように構成したが、装置内部に各モノマーの蒸発源を設け、この蒸発源から発生する気体状態の各モノマーを原料として用いて同様の条件で蒸着重合してもよい。

### 【0030】

上記被処理物品は、特に制限されるものではなく、本発明の抗菌性高分子被膜は、例えばドアノブ等の金属製物品や病院内における金属製物品や航空機用金属製物品等のように、不特定多数の人間が触れたり、使用したりする多種類の製品に適用可能である。

以下、本発明の実施例について説明するが、これらの実施例で用いた蒸着重合反応条件により本発明が限定されるものではない。

### 【実施例1】

#### 【0031】

図1に示す蒸着重合装置を用いて、蒸着重合により被処理物品としての空調機用熱交換器5の表面に抗菌性高分子被膜を被覆させた。この熱交換器5は、その放熱板5aを前面にして装置内に配置した。この熱交換器5は、蒸着重合装置1の天井部1aから必要な張力に充分耐え得る索条6により懸吊し、そのいずれの面も遮蔽されることなく装置1内に露出されるように配置した。

#### 【0032】

この蒸着重合装置1を用い、その内部に熱交換器5を配置した状態で、最初に真空排気口4に連なる排気バルブにより真空排気を作動させ、装置1の内部圧力を $10^{-2}$ Paに減圧した。この圧力状態を保ちながら、温度制御手段によりその装置内部を200°Cに加熱し、この状態を保持した。そして、予め200°Cに加熱した容器内の気体状態の3,5-ジアミノ安息香酸(DBA)を第1ガス導入口2から、また、予め190.5°Cに加熱した容器内の気体状態のピロメリト酸二無水物(PMDA)を第2ガス導入口3から装置内へ同時に導入し、この状態で、熱交換器5の表面で蒸着重合反応を1時間に亘って進行させた。蒸着重合反応の終了後、熱交換器5の表面全体は、1μmの膜厚の抗菌性ポリイミド膜で均等に被覆されていた。得られた抗菌性高分子膜の熱物性は、熱分解開始温度が530°Cと高く、耐熱性の高い膜であることが確認できた。

#### 【0033】

かくして得られた抗菌性ポリイミド被膜の抗菌効果を比較するために、ジアミノ安息香酸(DBA)の替りにオキシジアニリン(ODA)を用いて、上記方法と同様にポリイミド被膜を形成した熱交換器及び無被覆の熱交換器を対象として、JIS Z 2801に従った試験方法により、黄色ブドウ状菌及び大腸菌に対する抗菌性試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 【0034】

(表1：抗菌性試験結果)

試 料	生菌数	抗菌活性値
(A)黄色ブドウ状菌		
本発明による抗菌性ポリイミド膜被覆試験片	10以下	3.4以上
従来のポリイミド膜被覆試験片	$1.9 \times 10^6$	-1.8
無被覆試験片（接種直後）	$3.5 \times 10^5$	-
無被覆試験片（24時間後）	$2.7 \times 10^4$	-
(B)大腸菌		
本発明による抗菌性ポリイミド膜被覆試験片	$2.0 \times 10^5$	2.0
従来のポリイミド膜被覆試験片	$1.6 \times 10^7$	0.1
無被覆試験片（接種直後）	$3.8 \times 10^6$	-
無被覆試験片（24時間後）	$2.0 \times 10^7$	-

表1から明らかなように、本発明の抗菌性ポリイミド被膜は、明らかに黄色ブドウ球菌及び大腸菌に対して良好な抗菌性を示すことが分かる。

#### 【実施例2】

##### 【0035】

抗菌性高分子被膜を形成させる場合の一方の成分、即ち、第1ガス導入口2から導入すべきジアミノ安息香酸モノマーとして、実施例1のDBAの替わりに、2,3-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、及び3,4-ジアミノ安息香酸を用いて、実施例1記載の蒸着重合反応を繰り返し、それぞれのジアミノ安息香酸モノマーに対応する高分子被膜を得た。得られた高分子被膜に対して、実施例1の場合と同様の抗菌性試験を行ったところ、各被膜とも良好な抗菌性を示した。

#### 【実施例3】

##### 【0036】

第1ガス導入口2から導入するモノマーとして、実施例1のジアミノ安息香酸モノマーの替わりに、4,4'-メチレンビス(2-クロロベンゼンアミン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、5-クロロ-m-フェニレンジアミンを用いて実施例1記載の蒸着重合反応を繰り返し、それぞれのモノマーに対応する高分子被膜を得た。得られた高分子被膜に対して、実施例1の場合と同様の抗菌性試験を行ったところ、各被膜とも良好な抗菌性を示した。

#### 【実施例4】

##### 【0037】

抗菌性高分子被膜を形成させる場合の他方の成分、即ち、第2ガス導入口3から導入すべきモノマーとして、酸二無水物であるオキシジフタル酸二無水物、ジイソシアナートである4,4'-メチレンビス(イソシアヌ酸フェニル)、酸塩化物である二塩化テレフタロイル、及びアルデヒドであるテレフタルアルデヒドを用いて、実施例1記載の蒸着重合反応を繰り返し、それぞれのモノマーに対応する高分子被膜を得た。得られた高分子被膜に対して、実施例1の場合と同様の抗菌性試験を行ったところ、各被膜とも良好な抗菌性を示した。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0038】

本発明によれば、抗菌性高分子からなる被膜は、蒸着重合反応により作製できるため、例えば、住宅資材や空調機の熱交換器等に用いられる部材や製品である物品の複雑な形状の表面に対しても所望の膜厚の抗菌性高分子被膜を適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0039】

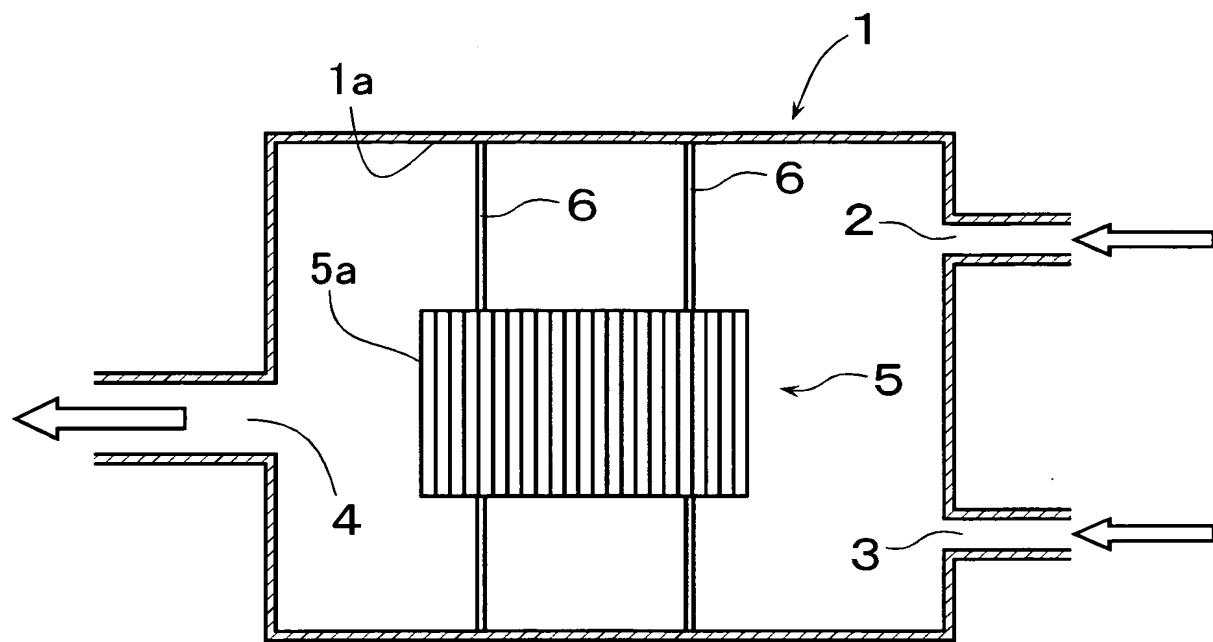
【図1】本発明の抗菌性高分子被膜を作製するための蒸着重合装置の一構成例を示す模式的断面図。

【符号の説明】

【0040】

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1 蒸着重合装置  | 2 第1ガス導入口 |
| 3 第2ガス導入口 | 4 真空排気口   |
| 5 熱交換器    | 5a 放熱板    |
| 6 索条      |           |

【書類名】 図面  
【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 抗菌性高分子及びその製造方法、抗菌性高分子被膜及びその作製方法、並びに抗菌性高分子被膜の適用された物品の提供。

【解決手段】 ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーとこれらのモノマーと反応し得るモノマーとの蒸着重合反応生成物であるポリイミド、ポリアミド、ポリ尿素、又はポリアゾメチン。ジアミノ安息香酸モノマー又はハロゲン元素含有ジアミンモノマーを蒸発させて得たガスと、これらのモノマーと反応し得るモノマーを蒸発させて得たガスとを、真空中で物品表面上で蒸着重合させる。

【選択図】 図1

特願 2003-292039

出願人履歴情報

識別番号 [000231464]

1. 変更年月日 2001年 7月18日

[変更理由] 名称変更

住 所 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
氏 名 株式会社アルバック